Benzolderivate

aus

Succinylobernsteinsäureäther

Inaugural-Dissertation

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

KARL LOEWY
aus **Prag** (Böhmen).

USTER-ZÜRICH
Druck von A. Diggelmann
1887

Benzolderivate

aus

Succinylobernsteinsäureäther

Inaugural-Dissertation

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

KARL LOEWY
aus **Prag** (Böhmen).

USTER
Druck von A. Diggelmann
1887

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Prof. Dr. A. HANTZSCH

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0090

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1885 bis Juni 1886 im chemisch-analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

An dieser Stelle erlaube ich mir, meinem hochgeehrten Lehrer Herrn *Prof. Dr. A. HANTZSCH* meinen wärmsten Dank auszusprechen für den Beistand, den er mir während der Ausführung derselben zukommen liess.

In dem sonst so gut studirten Gebiete der Chinone war zur Zeit als diese Arbeit begonnen wurde, noch eine Lücke vorhanden: Man kannte nämlich noch keine Carbonsäuren des Benzochinons oder seiner Homologen und konnte höchstens vermuthen, dass einige ihrer Constitution nach noch unbekannte Körper zu dieser Gruppe zu zählen seien. Z. B. äusserte schon *Wurtz*, die Croconsäure, — ein Derivat des Kohlenoxydkaliums, — sei vielleicht als Chinontetracarbonsäure aufzufassen. Und doch erwies sich gerade diese auch von anderer Seite getheilte Ansicht durch die neuesten Untersuchungen von *Nietzki* und *Benkiser* [1]) als nicht zutreffend, sofern hiernach die Croconsäure überhaupt nicht zu den aromatischen Verbindungen gehört, vielmehr einen fünfgliedrigen Kohlenstoffring enthält und der einfachen Formel $C_5 H_2 O_5$ entspricht.

Während bereits vorher und etwa gleichzeitig mit mir *Nef* [2]) auf Veranlassung von *Prof. v. Bœyer* Versuche zur Darstellung von Chinoncarbonsäuren und zwar speziell der Tetracarbonsäure des Benzochinons begonnen hatte, um dieselbe mit der Croconsäure zu ver-

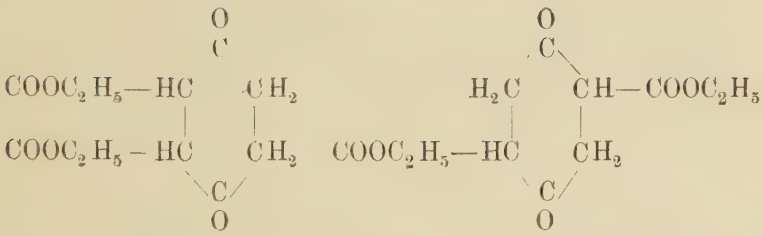
---

[1]) Berl. Ber. XVIII, 298 und 513.
[2]) Berl, Ber. XIX, 516; XVIII, 3906.

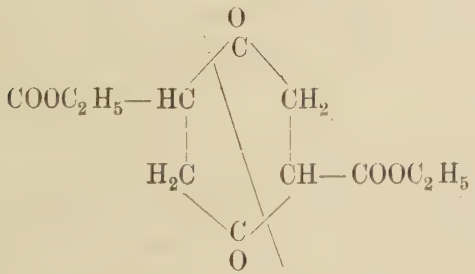
gleichen, suchte ich auf anderem Wege zu Körpern dieser Gruppe zu gelangen und zwar durch Vermittlung des Succinylobernsteinäthers, respektive von Derivaten desselben. — Indem auf das eigentliche Thema dieser Arbeit erst später eingegangen werden soll, sei eine kurze Skizze der hier in Betracht kommenden Körper vorausgeschickt.

Succinylobernsteinäther — das Einwirkungsprodukt von metallischem Natrium auf Bernsteinsäureäther, kann man sich in der Weise entstanden denken, dass durch die Einwirkung des Natriums zwei Molekülen Bernsteinsäureäther zwei Moleküle Alkohol entzogen werden. Das so erhaltene Produkt $C_6H_6O_2(COOC_2H_5)_2$, welches also ganz wie der Acetessigäther aus Essigäther, aus Bernsteinsäureäther entstanden ist, daher „Succinylobernsteinsäureäther" genannt wird, hatte schon *Herrmann*[1]) als einen Chinontetrahydrodicarbonsäureäther erkannt, indem er seine nahen Beziehungen zu den Chinonen experimentell nachwies. Die Stellung der beiden Carboxäthylgruppen in dem entstandenen sechsgliedrigen Ringe zu einander blieb indess noch zweifelhaft. Der Synthese nach könnten sich dieselben sowohl in Ortho- als auch in Parastellung befinden; demnach dem Succinylobernsteinäther jede der beiden folgenden Formeln zukommen:

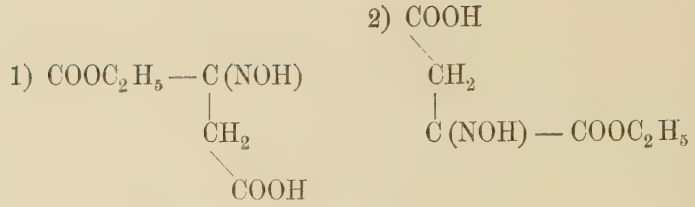
[1]) Ann. 211, 306 ff.



Die Lösung dieser Frage verdanken wir den Untersuchungen von *Ebert* [1]). Derselbe erhielt durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Succinylobernsteinäther ein Dinitrosoderivat, durch dessen Spaltung mit Wasser in α-Oximidoätherbernsteinsäure $COOC_2H_5 - C(NOH) - CH_2 - COOH$ der Beweis erbracht war, dass der Succinylobernsteinäther ein Paraderivat ist, im Sinne der zweiten der oben angeführten Formeln. Denn nur in dem Falle, dass die beiden Carboxäthylgruppen die Parastellung zu einander einnehmen, ist es möglich, ein Molekül Succinylobernsteinäther in zwei Moleküle einer Aetherbernsteinsäure, respektive ihres Oximidoderivates zu spalten, also schematisch folgende Zersetzung auszuführen.



[1]) An. 229, 45.

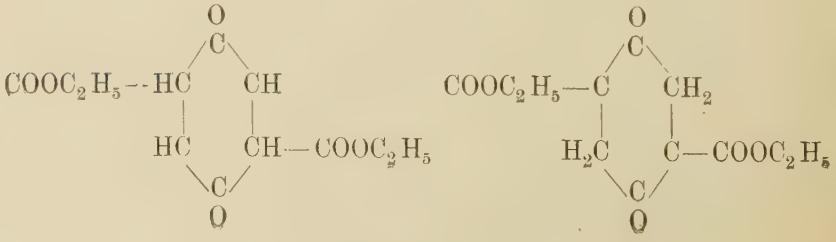


Ein Orthodicarbonsäureäther hätte unter diesen Umständen in ein Molekül Säure und ein Molekül Ester beziehentlich deren Substitutionsprodukte, also in zwei ungleichartige Moleküle zerfallen müssen.

Hatte *Ebert* die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Succinylobernsteinäther zum Theil auch in der Absicht untersucht, hierbei vielleicht Chinondicarbonsäureäther zu erhalten, so hatte schon vorher bereits *Herrmann* einen anderen Oxydationsversuch mit diesem Aether ausgeführt. Indem er Brom auf eine alkoholische Lösung desselben einwirken liess, erhielt er im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_6O_2(COOC_2H_5)_2 + Br_2 = 2\,BrH + C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$$

einen um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper, den er als Chinonhydrodicarbonsäureäther bezeichnete und für den er eine der beiden folgenden Formeln vorschlug:



War hiernach schon die Constitution dieses „Chinonhydrodicarbonsäureäthers“ mehrdeutig, so war in letzter Linie auch die des Succinylobernsteinäthers selbst noch nicht endgültig entschieden.

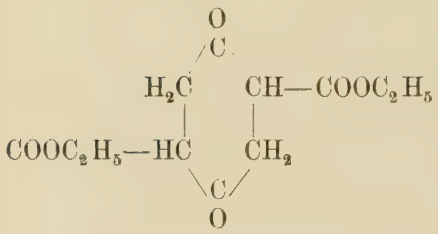
Wie schon für den Acetessigäther ausser der allgemein gültigen Formel als Acetoncarbonsäureäther $CH_3 - CO - CH_2 - COOC_2H_5$ auch noch die Auffassung als γ-Oxycrotonsäureäther $CH_3 - COH = CH - COOC_2H_5$ für möglich erachtet wurde, so trat dieselbe Frage bei der Beurtheilung der Natur dieser dem Acetessigäther verwandten, complizirteren Aether auf. Sowohl dem Succinylobernsteinäther, wie dem sogenannten Chinonhydrodicarbonsäureäther konnte entweder die ketonartige Atomgruppirung $CO - CH_2$ oder die isomere hydroxylartige Anordnung $C(OH) = CH$ zukommen.

Während *Herrmann*[1]) anfangs die erstere Auffassung für wahrscheinlicher erachtete, *Wedel*[2]) und *Geuther*[3]) dagegen die letztere bewiesen zu haben glaubten, weil sie aus beiden Estern Acetylderivate darstellen konnten, besitzen nach *v. Bæyer*[4]), die freien Aether in Folge ihres nicht übereinstimmenden Verhaltens gegen Hydroxylamin, Ammoniak und Phenylhydrazin nicht eine analoge Atomgruppirung.

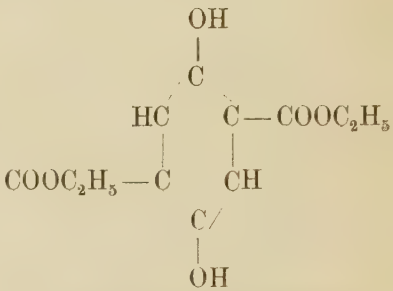
Während nämlich Succinylobernsteinäther durch die genannten Substanzen nach Art der Körper mit ketonartig gebundenen Sauerstoff reagirt, und sich hiernach

[1]) Ann. 211, 306 ff.
[2]) Ann. 219, 88.
[3]) Ann. 219, 119 ff.
[4]) Berl. Ber. XIX, 428.

als Chinonderivat erweist, wird der vermeintliche Chinonhydrodicarbonsäureäther durch dieselben nicht angegriffen. Es könne daher in diesem nicht Carbonyl enthalten sein, mithin kein hydrirtes Chinonderivat, sondern vielmehr ein ächtes Hydrochinonderivat vorliegen, wesshalb er rationell als *Hydrochinonparadicarbonsäureäther* oder als *Paradioxyterephtalsäureäther* bezeichnet werden solle. Für die beiden Aether seien also folgende Constitutionsformeln nunmehr festgestellt.



Succinylobernsteinäther.



p-Dioxyterephtalsäureäther.

Es findet daher nach *Bœyer* mit der Oxydation des ersteren zum letzteren zugleich eine intermolekulare Umlagerung in dem Sinne statt, dass sich die Gruppe $CO-CH_2$ in $C(OH)=CH$ verwandelt. Dieser erscheint also als ächtes Benzolderivat, jener dagegen als ein Derivat als Hexahydrobenzols oder Hexamethylens, und wird daher von *v. Bœyer* auch als Paradiketohexamethylendicarbonsäureäther bezeichnet.

Nach den in den neuesten Berichten XIX, 2229, gemachten Mittheilungen: „Ueber Chinonhydroparadicarbonsäureäther“ hält indessen *Herrmann* die von ihm Anfangs ausgesprochene Ansicht aufrecht.

Der von *O. Lehmann* in mehreren Modificationen erhaltene Körper stellt hiernach in seiner grün gefärbten, bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Form wirklich den Chinonhydroparadicarbonsäureäther dar, wogegen die beim Erhitzen beobachtete stabile, farblose Modification den wahren p-Dioxyterephtalsäureäther repräsentirt.

Wie viele Wandlungen die Formeln der beiden Körper auch durchgemacht haben, so lassen dieselben doch sämmtlich die Möglichkeit der Umwandlung in Chinoncarbonsäureäther erkennen.

Hatte *Ebert* aus Succinylobernsteinäther durch Stickstofftrioxyd nicht Chinondicarbonsäureäther, vielmehr ein Nitrosoderivat und durch dessen Spaltung Oximidoätherbernsteinsäure erhalten, so war bei dem viel widerstandsfähigeren, wasserstoffärmeren Aether vielleicht mehr Aussicht vorhanden, demselben noch zwei Atome Wasserstoff zu entziehen und so dieses Ziel zu erreichen.

Herr Prof. *Hantzsch* veranlasste mich daher zur Aufnahme von dahinzielenden Versuchen, besonders da schon *Ebert* nach Privatmittheilung des ersteren durch einige Vorversuche constatirt hatte, dass auch Chinonhydrodicarbonsäureäther durch Stickstofftrioxyd angegriffen wird, wenngleich ein von ihm analysirter Körper ebenfalls schwerlich der in erster Linie gesuchte Chinondicarbonsäureäther sein konnte.

Auch ich habe denselben nicht erhalten, dafür aber wenigstens nachweisen können, dass unter Anwendung von salpetriger Säure mit der Oxydation zum Chinonderivat zugleich zwei andere Wasserstoffatome durch

Hydroxyl ersetzt werden, so dass statt Chinondicarbonsäureäther, Dioxychinonparadicarbonsäureäther resultirt.

Vielleicht wird es möglich sein, durch Anwendung schwächerer Oxydationsmittel, die der Ueberführung von Hydrochinon in Chinon entsprechende erste Phase der Oxydation auch experimentell nachzuweisen.

Ich habe mich in vorliegender Arbeit ausschliesslich mit dem Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf Chinonhydrodicarbonsäureäther und dessen Umsetzungen beschäftigt; die Untersuchung zerfällt in folgende Abschnitte:

I. Dioxychinonparadicarbonsäureäther, die ihm zu Grunde liegende Säure (respektive Salze derselben) und das entsprechende Dioxychinon.

II. Produkt der Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Dioxychinondicarbonsäureäther: Tetraoxyterephtalsäureäther, die ihm zu Grunde liegende Säure (respektive Salze derselben) und das symetrische Tetraoxybenzol.

III. Produkte der Einwirkung von Hydroxylamin und Chlor auf einige der hier abgehandelten Körper.

Die Hauptergebnisse dieser Untersuchungen sind bereits in den *Berliner Berichten*, XIX, 26 und XIX, 2385 publizirt.

I.

Dioxychinonparadicarbonsäureäther und seine Derivate.

Die Ueberführung des Chinonhydrodicarbonsäureäthers in Chinondioxydicarbonsäureäther vollzieht sich am besten unter Anwendung von Stickstofftrioxyd als Oxydationsmittel. Dasselbe wird aus arseniger Säure und concentrirter Salpetersäure entwickelt und über festes Kaliumnitrit geleitet, um es von Salpetersäure möglichst zu befreien. Als Lösungsmittel für den Hydroäther wurden Aether, Chloroform und Alkohol gewählt; indessen ist es bei der Schwerlöslichkeit des Aethers nicht nöthig, denselben von vorherein vollständig in Lösung zu bringen. Ungefähr die dreissigfache Gewichtsmenge von Alkohol und Aether genügt, um während des Einleitens des Stickstofftrioxydes den vorher suspendirten Ester zu lösen. Anfänglich wurde stets, wie das *Ebert* bei der entsprechenden Behandlung des Succinylobernsteinäthers that, auch in ätherischer Lösung gearbeitet. In diesem Falle muss, sollen sich nicht reichliche Mengen von Oxalsäure und anderen Zersetzungsprodukten bilden, Wasser nach Möglichkeit ausgeschlossen sein; es ist daher absoluter Aether anzuwenden und die salpetrige Säure noch über Phosphorpent-

oxyd zu trocknen. Indem der noch ungelöste Theil des Chinonhydrodicarbonsäureäthers allmälig verschwindet, färbt sich die Flüssigkeit erst dunkelgelb, dann grünlich, endlich dunkelgrün; das Ende der Reaktion kann sehr scharf daran erkannt werden, dass eine herausgenommene Probe nach Abdunsten des Aethers sich durch Natronlauge nicht mehr violett färben darf, eine Eigenschaft, die indess nicht etwa dem Chinondicarbonsäureäther, sondern einem später zu behandelnden Zwischenprodukte zukommt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird trockenes Kohlendioxyd eingeleitet, bis der grösste Theil des Stickstofftrioxydes ausgetrieben ist. Hierauf lässt man über Schwefelsäure, unter öfterem Erneuern derselben, langsam verdunsten und evacuirt erst dann, wenn den Excicator keine gelbbraunen Dämpfe mehr erfüllen. Nach einigen Tagen beginnt ein gelber krystallinischer Körper sich auszuscheiden, dessen Menge allmälig zunimmt. Derselbe ist, wenn man nur nicht so lange wartet, bis sich aller Aether verflüchtigt hat, nach dem Abfiltriren sofort rein, da er beim Umkrystallisiren seinen Schmelzpunkt nicht mehr ändert.

Die Analyse führt zum einfachsten Verhältniss $C_3H_3O_2$; die Substanz ist **Dioxychinondicarbonsäureäther**

$$C_{12}H_{12}O_8 = C_6 \begin{matrix} (OH)_2 \\ O_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$$

I. 0·1871 gr. Substanz gaben 0·3435 gr. CO_2 und 0·0788 gr. H_2O.

II. 0·1801 gr. Substanz gaben 0·3338 gr. CO_2 und 0·0701 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_8$	Gefunden I.	Gefunden II.
C . . .	50·70	50·07	50·54 %
H . . .	4·22	4·67	4·32 „

Die Ausbeute an reinem Dioxychinondicarbonsäureäther beträgt nach diesem Verfahren etwa 30 % der theoretisch berechneten Menge, die Mutterlaugen enthalten noch kleine Mengen des Esters, dessen Gewinnung indess nicht lohnt.

Die Rückstände sind schmierig und zersetzen sich allmälig unter Bildung von Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure.

Chloroform an Stelle des Aethers als Lösungsmittel anzuwenden, bietet trotz der Leichtlöslichkeit des Esters in dieser Flüssigkeit keine besonderen Vortheile. Der so erhaltene Dioxychinondicarbonsäureäther ist im Gegentheile durch einen stickstoffhaltigen Körper verunreinigt, welcher erst durch wiederholtes Umkrystallisiren beseitigt werden kann. Dabei ist weder die Ausbeute bedeutender, noch die Operation wegen der geringeren Flüchtigkeit des Chloroforms schneller beendet.

Ist also von der Verwendung des Chloroforms entschieden abzusehen, so bietet dafür die Anwendung von absolutem Alkohol als Lösungsmittel bedeutende Vorzüge.

Man verfährt hierbei im Allgemeinen genau wie in ersterwähntem Falle, wendet die dreissigfache Menge Alkohol an, leitet aber das über Kaliumnitrit getrocknete Stickstofftrioxyd nur so lange ein, bis aller Aether in Lösung gegangen ist. In der abfiltrirten und unter's

Vacuum gebrachten Flüssigkeit setzen sich, freilich langsamer, besonders schöne, zu grossen Drusen vereinigte lange Nadeln des Dioxychinondicarbonsäureäthers ab. Obgleich hier nicht so leicht wie in ätherischer Lösung eine Zersetzung beginnt, so darf doch auch hier nicht bis zur Trockene gegangen werden. Die ausgeschiedenen Krystalle färben sich an der Oberfläche wohl in Folge von etwas anhaftender Salpetersäure braun und werden daher mit Vortheil sofort abgesogen und am Thonteller gut abgepresst.

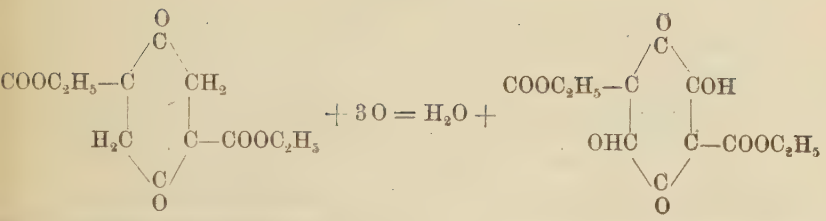
Die Ausbeute beträgt hierbei bis zu 35 % der theoretisch berechneten Menge, ist also jedenfalls günstiger als bei Anwendung von Aether; doch empfiehlt es sich auch hier, nicht eine grössere Menge als 25 gr. des Ausgangsmateriales auf einmal zu verarbeiten.

In geringerer Menge wird der Dioxychinondicarbonsäureäther übrigens auch direkt aus Succinylobernsteinäther und salpetriger Säure gebildet. Bereits *Ebert* erwähnt, dass er hierbei eine in gelben Nadeln krystallisirende Säure als Nebenprodukt erhalten habe, welche ihren Reaktionen nach leicht mit Oxalsäure verwechselt werden könne [1]). Nach der vorliegenden Untersuchung ist sie zweifellos mit dem Dioxychinondicarbonsäureäther identisch.

Zufolge der Entstehung des Dioxychinondicarbonsäureäthers, die zugleich seine Constitutionsformel bestimmt,

---

[1]) Ann. 229, 59.



Chinonhydrodicarbonsäureäther — Chinondioxydicarbonsäureäther

enthält er sämmtliche gleichartige Substituenten, also ausser den Chinonsauerstoffen auch die beiden Carboxyl- und Hydroxylgruppen in Parastellung zu einander.

Eigenschaften. Der Dioxychinondicarbonsäureäther bildet lange, gelbe, durchsichtige Nadeln, die sich bei langsamer Krystallisation zu grossen Drusen vereinigen. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen schmilzt er unzersetzt bei 151° zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Er ist in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer, noch schwerer in Aether, am leichtesten in Chloroform löslich, woraus man ihn auch am bequemsten umkrystallisirt. Sämmtliche Lösungen sind roth gefärbt, zeigen aber zum Unterschiede von denen des Dioxyterephtalsäureäthers keine Fluorescenz. Aus kalter wässeriger Lösung krystallisirt er beim Verdunsten unverändert heraus, also ohne dass Verseifung eingetreten wäre; er schmilzt dann ebenfalls wieder bei 150—151°. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade zersetzt er sich aber in braune humusartige Produkte und Kohlensäure, welch' letztere durch vorgelegtes Barythydrat nachgewiesen wurde.

Salze des Esters.

Die wässerige Lösung des Dioxychinonäthers reagirt deutlich sauer und gibt schon an sich, deutlicher in

neutraler Lösung charakteristisch gefärbte amorphe und sehr schwer oder gar nicht lösliche Niederschläge.

Natrium-, Calcium- und Bariumsalz sind citronengelb, das Silbersalz ockergelb gefärbt; das Blei-, Quecksilberoxydul- und Magnesiumsalz bilden orangegefärbte, das Mangansalz fleischfarbene Niederschläge; das Kupfersalz ist gelb gefärbt und besitzt einen Stich in's Grüne.

In allen diesen Salzen des Esters sind die Wasserstoffe der Phenolhydroxyle durch Metall substituirt, sie besitzen daher die allgemeine Formel $C_6O_2(OMe)_2(COOC_2H_5)_2$, da sie durch Zersetzen mit Säuren den Ester unverändert mit dem Schmelzpunkt 151° regeneriren.

Näher untersucht wurden folgende:

Natriumsalz $C_{12}H_{10}O_8Na_2 + 2H_2O$

ist charakterisirt durch eine nahezu vollständige Unlöslichkeit in Natronlauge, und wird einfach durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge zur wässerigen Lösung des Esters, oder durch Uebergiessen des festen Esters mit derselben erhalten. Von der stark alkalischen Flüssigkeit zuerst durch Decantation möglichst vollständig, dann nach Verdünnung mit Wasser, durch Filtration getrennt, stellt es gelbe, schön ausgebildete, dicke Prismen dar, welche über Schwefelsäure getrocknet, die Formel $C_{12}H_{10}O_8Na_2 + 2H_2O$ besitzen und bei 110° wasserfrei werden.

0·2355 gr. lufttrockene Substanz gaben 0·0223 gr. H_2O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{10}O_8Na_2 + 2H_2O$	
H_2O	9·88	9·47 %

I. 0·1955 gr. wasserfreie Substanz gaben 0·3195 gr. CO_2, 0·0648 gr. H_2O und 0·0635 gr. Na_2CO_3.

II. 0·1099 gr. wasserfreie Substanz gaben 0·0360 gr. Na_2CO_3.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_8Na_2$	Gefunden I.	II.
C . . .	44·20	44·56	— %
H . . .	3·04	3·68	— „
Na . .	14·02	14·09	14·21 „

Uebergiesst man den festen, feingepulverten Ester mit Natriumäthylat und lässt ihn in verschlossenem Gefäss längere Zeit stehen, so entsteht, obgleich weniger schön krystallisirt, dasselbe Salz; — es enthält alsdann aber ein Molekül Krystallalkohol, der ebenfalls etwa bei 110° ausgetrieben wird.

0·1150 gr. lufttrockene Substanz gaben 0·0148 gr. C_2H_6O.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_8Na_2 + C_2H_6O$	Gefunden
C_2H_6O . . .	12·29	12·88 %.

0·1002 gr. alkoholfreie Substanz gaben 0·0332 gr. Na_2CO_3.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_8Na_2$	Gefunden
Na . . .	14·02	14·36 %.

In Folge seiner Schwerlöslichkeit in Alkalien eignet sich das Natronsalz auch zur Gewinnung des Esters aus unreinen Lösungen, vor Allem aus seinen Mutterlaugen. Dieselben geben bei vorsichtigem Zusatz von überschüssigem Natron eine Krystallausscheidung, von

welcher die dunkelgefärbte Mutterlauge leicht abfiltrirt werden kann.

Magnesiumsalz $C_{12}H_{10}O_8Mg + {}^1/_2H_2O$.

Bei Zusatz von Ammonchlorid und Magnesiumsulfat zu einer ammoniakalischen Lösung des Esters, erhält man einen tiefgelben krystallinischen Niederschlag, welcher abfiltrirt und lufttrocken gemacht, das im Wasser ziemlich schwer mit schwachgelber Farbe lösliche, schön orange gefärbte Magnesiumsalz darstellt.

0·2076 gr. lufttrockene Substanz gaben bei 105° 0·0059 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_8Mg + {}^1/_2H_2O$	Gefunden
H_2O	2·86	2·84 %

0·2017 gr. wasserfreie Substanz gaben 0·0237 gr. MgO.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_8Mg$	Gefunden
Mg	7·84	7·06 %

Mangansalz $C_{12}H_{10}O_8Mn + {}^1/_2H_2O$

frisch gefällt fleischroth, beim Trocknen sich bräunend, hat ganz analoge Zusammensetzung und gibt sein Krystallwasser zwischen 105 und 110° ab.

0·1495 gr. lufttrockene Substanz gaben 0·0040 gr. H_2O.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
H_2O	2·60	2·68 %

0·1455 gr. wasserfreies Salz gaben 0·0342 gr. Mn_3O_4.

	Berechnet für wasserfreies Salz	Gefunden
Mn	16·32	16·45 %

Das Silbersalz $C_{12}H_{10}O_8Ag_2$ bindet, aus neutraler Lösung gefällt, ein Molekül Krystallwasser, welches es zwischen 110—115° abgibt.

0·199 gr. lufttrockene Substanz gaben 0·0068 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_8Ag_2 + H_2O$	Gefunden
H_2O	3·47	3·53 %

0·1341 gr. wasserfreies Salz gaben 0·0581 gr. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_8Ag_2$	Gefunden
Ag	43·37	43·33 %

Die wässerige Lösung des freien Esters fällt aus Silbernitratlösung anscheinend zwar dasselbe amorphe, ockerfarbige und lichtbeständige Salz; der geringere Silbergehalt von 41·38 % deutet indess darauf hin, dass es durch saures Salz verunreinigt ist.

Trotz vielfacher Mühe konnte die freie **Dioxychinondicarbonsäure** nicht isolirt werden. Schon bei der Beschreibung des Aethers wurde hervorgehoben, dass sich derselbe in kaltem Wasser unverändert löst, beim Kochen aber unter lebhafter Kohlensäureentwicklung humusartige Substanzen abscheidet — sich also total zersetzt. Auch überschüssige Alkalien wirken, wie schon erwähnt, in der Kälte nur salzbildend, nicht aber verseifend; in der Wärme aber, und zwar besonders leicht wieder mit Natronlauge, entsteht nun allerdings ein unten zu beschreibendes Salz, das der Dioxychinondicarbonsäure angehört; aber auch aus diesem ist die Säure nicht zu isoliren. Mineralsäuren greifen nämlich in der Kälte das Salz gar nicht an, beim Kochen zersetzen sie es

aber unter Kohlensäureentwicklung. — So war denn jede Möglichkeit benommen, aus ihrem Ester durch Verseifung die freie Säure zu gewinnen. Es erübrigte nur noch zu versuchen, ob man durch Oxydation der freien Chinonhydrodicarbonsäure zur Dioxychinondicarbonsäure gelangen könnte. Zu diesem Zwecke wurde ähnlich wie bei der Darstellung des Aethers in eine ätherische Lösung der Chinonhydrodicarbonsäure salpetrige Säure eingeleitet, bis alle Säure in Lösung gegangen war. Ueber Schwefelsäure stehen gelassen, verminderte sich allerdings das Volumen der braunen Flüssigkeit, dieselbe schied indess keinen festen Körper aus, sondern nahm vielmehr eine syrupartige Consistenz an. Erst bei sehr vorsichtigem Zusatz von Wasser zu diesem Syrup fiel ein gelber Körper nieder, der abfiltrirt und mit ganz wenig Wasser vorsichtig gewaschen, sich als stickstoffhaltig erwies. Konnte diese Substanz hiernach schon nicht die gesuchte Dioxychinondicarbonsäure darstellen, so erwies sie sich vielmehr als die zuerst von *Nietzki* [1]) dargestellte

Nitranilsäure $C_6 \begin{matrix} (OH)_2 \\ O_2 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}$

Dieselbe schmolz, aus wässeriger Lösung krystallisirt, in ihrem Krystallwasser gegen 110°, explodirte bei stärkerem Erhitzen und gab vor Allem das für die Nitranilsäure charakteristische, schwer lösliche Kalisalz. Eine krystallographische Untersuchung desselben machte diese Vermuthung der Identität zur Gewissheit. Wie

[1]) Berl. Ber, X (1877) 2147.

mir Herr *Prof. Traedwell* freundlichst mittheilte, betrug der Auslöschungswinkel des unzweifelhaften Kalisalzes der Nitranilsäure so wie des von mir erhaltenen Präparates ca. 40°.

Nitranilsäure entsteht also durch Oxydation der Chinonhydrodicarbonsäure mittels salpetriger Säure, genau wie bereits *Herrmann* die Bildung derselben vermittels rother, rauchender Salpetersäure aus derselben Säure nachgewiesen hatte. Nach den hier niedergelegten Beobachtungen kann man annehmen, dass wahrscheinlich in beiden Fällen zuerst Dioxychinonparadicarbonsäure $C_6 \begin{matrix}(OH)_2\\O_2\\(COOH)_2\end{matrix}$ gebildet und diese erst unter Kohlensäureentwicklung in Nitranilsäure $C_6 \begin{matrix}(OH)_2\\O_2\\(NO_2)_2\end{matrix}$ übergegangen sei*).

Schlug somit auch der letzte Versuch zur Gewinnung der freien Dioxychinondicarbonsäure fehl, so konnte doch wenigstens ein Salz derselben dargestellt werden.

Basisches Natriumsalz der Dioxychinondicarbonsäure.

Dasselbe bildet sich unter allen Umständen, wenn man den Dioxychinondicarbonsäureäther oder dessen Natriumsalz mit überschüssigem Natron längere Zeit kocht.

*) Durch einen später angestellten Versuch (Ber. XIX, 2398) gelangte *Hantzsch* durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dioxychinondicarbonsäure, respektive deren basisches Natriumsalz, zur Nitranilsäure, wodurch die gemachte Vermuthung, dieselbe als ein Paraderivat anzusprechen, zur Gewissheit wurde.

Zweckmässig löst man den Ester in etwas überschüssiger Natronlauge, kocht längere Zeit, wobei man einen Farbenumschlag von gelb in orange wahrnimmt, setzt dann überschüssiges Natron zu und lässt längere Zeit stehen.

Das Salz scheidet sich Anfangs als voluminöser, beim Stehen dichter werdender Niederschlag ab, ist orange bis ockergelb gefärbt, im Wasser schwer mit schwach carmoisinrother Farbe löslich und zeigt auch unter dem Mikroskope keine Spur von Krystallisation.

Eine ganze Reihe von Analysen deuteten auf eine etwas eigenthümliche Zusammensetzung, demzufolge es als eine Verbindung von gleichen Molekülen des einfach und zweifach basischen Salzes der Dioxychinondicarbonsäure aufzufassen ist:

$$C_6\begin{matrix}O\,Na\\O\,H\\O_2\\(COO\,Na)_2\end{matrix} + C_6\begin{matrix}(O\,Na)_2\\O_2\\(COO\,Na)_2\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Es werde fernerhin als *„abnormes“* basisches Natriumsalz der Säure bezeichnet.

I. 0·1692 gr. lufttrockenes Salz gaben bei einer Temperatur von 125° 0·0092 gr. H_2O.

II. 0·1994 gr. lufttrockenes Salz gaben 0·0113 gr. H_2O.

III. 0·1499 gr. lufttrockenes Salz gaben 0·0076 gr. H_2O.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden I.	II.	III.
H_2O . . .	5·57	5·07	5·43	5·66 %

I. 0·1600 gr. wasserfreies Salz gaben 0·0947 gr. Na_2CO_3.

II. 0·1202 gr. wasserfreies Salz gaben 0·0700 gr. Na_2CO_3.

III. 0·1429 gr. wasserfreies Salz gaben 0.0866 gr. Na_2CO_3.

IV. 0·1295 gr. wasserfreies Salz gaben 0·0787 gr. Na_2CO_3.

V. 0·1881 gr. wasserfreies Salz gaben 0·1158 gr. Na_2CO_3.

VI. 0·1532 gr. wasserfreies Salz gaben 0·1778 gr. CO_2, 0·0170 gr. H_2O und 0·0972 gr. Na_2CO_3.

VII. 0·1365 gr. wasserfreies Salz gaben 0·1584 gr. CO_2, 0·0186 gr. H_2O und 0·0842 gr. Na_2CO_3.

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Na	25·26	25·68	26·29	26·38	27·71	27·53	26·76 %
C	—	—	—	—	—	31·65	31·64 „
H	—	—	—	—	—	1.23	1.51 „

Berechnet für

	$C_6 \begin{matrix} ONa \\ OH \\ O_2 \\ (COONa)_2 \end{matrix}$	$C_6 \begin{matrix} (ONa)_2 \\ O_2 \\ (COONa)_2 \end{matrix}$	$C_6 \begin{matrix} ONa \\ OH \\ O_2 \\ (COONa)_2 \end{matrix} + C_6 \begin{matrix} (ONa)_2 \\ O_2 \\ (COONa)_2 \end{matrix}$
Na	23·48	29·11	26·29 %
C	32·65	30·38	31·51 „
H	0·34	—	0·17 „

Stimmen die Analysen auch nichts weniger als scharf, so kommt für deren Beurtheilung doch in Betracht, erstens dass die analysirten Produkte meist von

Proben verschiedener, zum Theil modifizirter Darstellung herrühren, zweitens dass eine Reinigung des einmal gefällten Salzes nicht möglich ist.

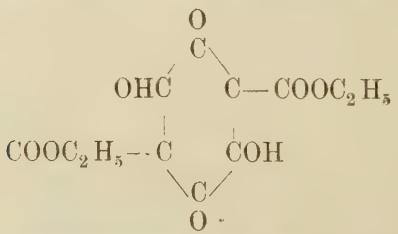
Das Kali- und Ammonsalz ist im Wasser viel leichter löslich, daher zur Analyse nicht in gleichem Grade geeignet. Auch andere Salze der Säure konnten nicht im reinen Zustande erhalten werden. Die Lösung des abnormen Natriumsalzes gibt zwar sowohl für sich als auch nach Neutralisation seiner Lösung mit Ammoniak mit den meisten anderen Metallsalzen orange und braun gefärbte, ganz unlösliche gelatinöse Niederschläge; die Analysen derselben liessen indess nicht auf constante Zusammensetzung schliessen.

Dioxychinon $C_6 \begin{matrix}(OH)_2\\O_2\\H_2\end{matrix}$

Wenn alle Versuche zur Darstellung der freien Säure fehlschlugen, so lag der Grund darin, dass dieselbe äusserst leicht in CO_2 und Dioxychinon zerfällt.

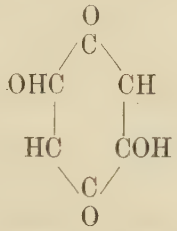
$$C_6 \begin{matrix}(OH)_2\\O_2\\(COOH)_2\end{matrix} = 2CO_2 + C_6 \begin{matrix}(OH)_2\\O_2\\H_2\end{matrix}$$

Nachdem nun dem Dioxychinondicarbonsäureäther, seiner Entstehung entsprechend, die Constitution



zukommt, so folgt daraus, dass das aus diesem resul-

tirende Dioxychinon die Hydroxylgruppen ebenfalls in der Parastellung enthalten, demnach folgende Constitution besitzen muss:



Zu seiner Darstellung verfährt man am besten folgendermassen: Das basische Natriumsalz der Dioxychinondicarbonsäure wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen und gekocht, wodurch es unter Kohlensäureabspaltung mit dunkelbrauner Farbe in Lösung geht. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit schwarzbraune Krystalle von Dioxychinon ab, welche sogleich abfiltrirt werden. Die Mutterlauge zersetzt sich alsbald unter Abscheidung von humusartigen Flöckchen und Häutchen.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz stimmte auf die dem Dioxychinon zukommende Formel $C_6H_4O_4$.

0·1116 gr. Substanz gaben 0·209 gr. CO_2 und 0·033 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_4O_4$	Gefunden
C . . .	51·43	51·07 %
H . . .	2·85	3·27 „

Dioxychinon bildet sehr kleine, schwarzbraune Krystalle, die stets zu mehr oder minder grossen warzenförmigen Gruppen vereint sind. Es ist im Wasser und

Aether äusserst schwer löslich, leichter in Alkohol mit tief rother, in Natron und Ammoniak mit hellgelber Farbe. Beim Erhitzen bleibt es bis gegen 180° unverändert, bei höherer Temperatur sublimirt es unter theilweiser Zersetzung in Form ganz kleiner gelber Blättchen. In alkalischer Lösung zersetzt es sich langsam unter Ausscheidung humusartiger Substanzen. Seine neutrale Lösung gibt mit alkalischen Erden leicht lösliche Salze, mit den Schwermetallen gelatinöse, meist orange gefärbte Fällungen und nur mit Zinnchlorür ein weisses, im Ueberschuss des letzteren leicht lösliches Zinnsalz. Die orangefarbenen Quecksilberoxydul- und Silbersalze werden schon bei gelindem Erwärmen schwarz.

Um auf ein bekanntes Chinonderivat zu stossen, wurde versucht, ob dieses Dioxychinon durch Chlorirung vielleicht entweder in die bekannte Chloranilsäure oder ein Isomeres derselben übergeführt werden könnte. Uebergiesst man Dioxychinon mit Wasser, so dass ein Theil gelöst wird, der grössere Theil suspendirt bleibt, und leitet Chlor ein, so erkennt man allerdings durch die hierbei eintretende Entfärbung der wässerigen Lösung, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Durch Extraktion dieser Lösung mit Aether, und nach Abdunsten desselben, gelangte man indess zu einem gelben, stechend riechendem Oele, nicht aber zu einem jedenfalls krystallisirten Diochlordioxychinon. Von der weiteren Untersuchung dieses Zersetzungsproduktes musste wegen der geringen Ausbeute des Dioxychinons Abstand genommen werden.

II.

Reduktionsprodukt des Dioxychinondicarbonsäureäthers und Derivate desselben.

Dioxychinondicarbonsäureäther kann wie alle Chinonderivate — am besten durch Einwirkung von schwefeliger Säure — zwei Atome Wasserstoff aufnehmen und so das entsprechende Hydrochinonderivat liefern. Der so erhaltene Aether verhält sich seiner Muttersubstanz ganz ähnlich und liefert eine entsprechende Reihe von Umsetzungsprodukten.

Tetraoxyterephtalsäureäther $C_6 \begin{matrix}(OH)_4 \\ (COOC_2H_5)_2\end{matrix}$

Wird schwefelige Säure in eine schwach alkalische Lösung von Dioxychinondicarbonsäureäther eingeleitet, so geht nach einiger Zeit die ursprünglich dunkelroth gefärbte Lösung in eine hellgelbe über, indem zugleich die Ausscheidung eines braunen Niederschlages beginnt; nimmt dieselbe nicht mehr merklich zu, so unterbricht man das Einleiten von schwefeliger Säure. Alsbald scheiden sich feine Nädelchen aus und nach vierundzwanzigstündigem Stehen ist auch das braune Zwischenprodukt, das vielleicht ein Chinhydronprodukt vorstellt, in dieselben gelben Nadeln verwandelt worden. Filtrirt man von der noch ganz schwachgelb gefärbten Mutterlauge ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisirt die

verfilzten Kryställchen zur Reinigung aus Chloroform um, so erhält man zufolge der auf Formel $C_6\begin{matrix}(OH)_4\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$ stimmenden Analysen den reinen Tetraoxyterephtalsäureäther.

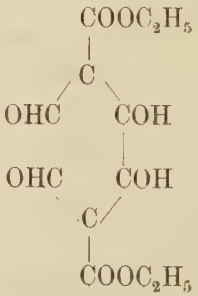
I. 0·1227 gr. Substanz gaben 0·2269 gr. CO_2 und 0·0605 gr. H_2O.

II. 0·1576 gr. Substanz gaben 0.2921 gr. CO_2 und 0·0737 gr. H_2O.

III. 0·1981 gr. Substanz gaben 0·3662 gr. CO_2 und 0·0923 gr. H_6O.

	Berechnet für	Gefunden			
	$C_{12}H_{24}O_8$	I.	II.	III.	
C . .	50·36	50·44	50·54	50·41	%
H . .	4·89	5·47	5·18	5·17	„

Zufolge der Bildung des Körpers durch Reduktion des Dioxychinonparadicarbonsäureäthers ist seine Constitution im Sinne der Formel



eindeutig bestimmt.

Derselbe bildet schöne, goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 178°, ist in Wasser, Alkohol, sowie Aether selbst in der Siedehitze sehr schwer löslich, am leichtesten in Chloroform.

Auch der Tetraoxyterephtalsäureäther bildet Salze, indess sind dieselben im Gegensatz zu denen des Dioxychinondicarbonsäureäthers sehr unbeständig. Er ist zwar in kalten Alkalien und Ammoniak löslich und kann aus dieser Lösung durch sofortiges Ansäuren fast vollständig unverändert gefällt werden, wie der bei ca. 174° liegende Schmelzpunkt derartig zurückgewonnener Produkte beweist. Neutralisirt man die alkalische Lösung ebenso rasch mit Essigsäure, so erhält man mit Metallsalzen leicht veränderliche Niederschläge, welche jedenfalls als Salze des Esters anzusehen sind. Charakteristisch ist das im ersten Augenblick weisse, aber sofort sich schwärzende Silbersalz, sowie das in Form perlmutterglänzenden Nädelchen ausfallende Quecksilberoxydulsalz, das ebenfalls leicht unter Bräunung zersetzt wird. Beim Uebergiessen des Aethers mit alkoholischem Natron wird derselbe, wie man mit blossem Auge erkennen kann, in ein Gemenge eines grünen und gelben Salzes verwandelt; ersteres leitet sich jedenfalls vom Ester, letzteres von der Säure ab, — denn beim Erwärmen geht auch der grün gefärbte Niederschlag in das gelbe Salz über.

In Folge des aus alledem ersichtlichen leichten Ueberganges dieser Salze des Esters in solche der Säure musste von der Analyse derselben Abstand genommen werden.

Auch die Lösung des Aethers in alkalischen Flüssigkeiten, welche, wie oben erwähnt, anfänglich noch Salze des Esters enthält, wird schon in der Kälte ziemlich rasch, augenblicklich aber beim Kochen zersetzt. Hierbei

entsteht bei Anwendung von überschüssigem Natron ein ähnliches basisches Salz der Tetraoxyterephtalsäure, wie aus dem Dioxychinondicarbonsäureäther; doch konnte hier wenigstens ausserdem noch das neutrale Salz erhalten werden.

Neutrales Natriumsalz $C_6\begin{matrix}(OH)_4\\(COONa)_2\end{matrix}$

Wird reiner Tetraoxyterephtalsäureäther so lange in verdünnte kalte Natronlauge eingetragen, als er sich darin noch löst, so scheidet die Flüssigkeit allmälig ein gelbes, gut krystallisirtes Salz ab, dessen Menge erst nach mehrstündigem Stehen nicht mehr zunimmt. Dasselbe ist zufolge seines Natriumgehaltes das neutrale Natriumsalz der Säure, welches nachweislich wasserfrei ist.

0·1199 gr. lufttrockenes Salz gaben 0·0459 gr. Na_2CO_3.

	Berechnet für $C_8H_9O_8Na_2$	Gefunden
Na	16·78	16·61 %

Das Salz krystallisirt in Prismen und ist, obgleich es sich auch unter dem Mikroskope als vollständig einheitlich erweist, doch im Wasser nur unter Zurücklassung eines orange-gelb gefärbten Pulvers partiell mit rother Farbe löslich. Der Rückstand ist das anschliessend zu besprechende basische Natriumsalz der Säure; die Lösung enthält daher wohl im ersten Augenblick ein saures Salz der Säure, gibt jedoch mit Metallsalzen dieselben Fällungen, welche später beim Tetraoxybenzol beachtet wurden, so dass man hiernach annehmen muss,

dass auch dieses saure Salz weiterhin zerfallen ist und zwar in Kohlensäure oder Carbonat und in ein Salz des Tetraoxybenzols.

Es scheiterten wegen dieses Verhaltens die Versuche, aus diesem Natriumsalz andere neutrale Salze der Säure durch Doppelzersetzungen zu erhalten. Dagegen bildet sich mit derselben Leichtigkeit, wie aus dem Dioxychinondicarbonsäureäther ein ähnlich zusammengesetztes

Abnormes, basisches Natriumsalz oder Tetraoxyterephthalsäure

$$C_6\begin{matrix}(ONa)\\(OH)_3\\(COONa)_2\end{matrix} + C_6\begin{matrix}(ONa)_2\\(OH)_2\\(COONa)_2\end{matrix} + 3H_2O.$$

Wird Tetraoxyterephtalsäureäther in verdünnter Natronlauge gelöst und langsam mit concentrirter Natronlauge versetzt, so scheiden sich nach einigem Stehen zwei verschiedene Salze aus; das eine gelb gefärbt und etwas leichter im Wasser löslich, das andere von dunklerer Farbe und schwerer löslich. Beim Kochen verwandelt sich auch das erstere — wohl das oben beschriebene neutrale Natriumsalz — vollständig in das letztere Salz um, welches zufolge seiner Analyse, analog dem abnormen Salz der Dioxychinondicarbonsäure ein Gemenge von einfach und zweifach basischem Salz darstellt.

0·1128 gr. lufttrockenes Salz gaben bei 120° 0·0094 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_5O_{16}Na_7 + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	8·09	8·33 %

0·1039 gr. wasserfreies Salz gaben 0·0649 gr. Na_2CO_3.

Berechnet für

$C_6(OH)_3(COONa)_3$	$C_6(OH)_2(ONa)(COONa)_2$	$C_6(OH)(ONa)_2(COONa)_2$	$C_6(ONa)_3(COONa)_2$
Na 23·34	28·93	26·12	%

Gefunden

Na . . . . . 27·23 %

Auch die Mutterlaugen von der Darstellung des neutralen Natriumsalzes der Säure enthalten noch ziemlich viel Tetraoxyterephtalsäure; denn auch diese geben beim Kochen mit überschüssigem Natron noch einen reichlichen Niederschlag dieses basischen Salzes, welches auch in seinen Eigenschaften dem betreffenden Salze der Dioxychinondicarbonsäure vollständig gleicht.

Weder aus dem Aether, noch aus einem der beschriebenen Salze konnte die freie **Tetraoxyterephtalsäure** gewonnen werden.

Obgleich dieser Ester im Gegensatze zu dem Ester der Dioxychinoncarbonsäure ausserordentlich leicht verseift wird, so ist die freie Säure doch ebenso unbeständig wie jene.

Gleichviel ob man die alkalische Lösung des Esters nach stattgefundener Verseifung ansäuert — oder das neutrale Natriumsalz in verdünnter kalter Salzsäure löst — oder das basische Salz mit kochender Säure behandelt, in der Kälte bleibt letztere wohl in Folge seiner Schwerlöslichkeit intakt — so entwickelt sich in allen Fällen Kohlensäure und man erhält statt Tetra-

oxyterephtalsäure im Sinne der Gleichung:

$$C_8H_6O_8 = 2CO_2 + C_6H_4O_4$$

Tetraoxybenzol $C\begin{matrix}(OH)_4\\H_2\end{matrix}$

Am besten gewinnt man dasselbe aus dem Tetraoxyterephtalsäureäther, wenn man denselben in verdünnter Natronlauge auflöst, die Lösung längere Zeit stehen lässt, eventuell gebildetes neutrales Salz abfiltrirt und in das Filtrat vorsichtig unter Kühlung mässig concentrirte Schwefelsäure einträgt.

Man erhält es so in Gestalt gelber Krystallnädelchen vom Schmelzpunkt 148°, der sich beim Umkrystallisiren nicht verändert.

0·1211 gr. Substanz gaben 0·2240 gr. CO_2 und 0·0509 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_6O_4$	Gefunden
C	50·70	50·44 %
H	4·23	4·65 „

Tetraoxybenzol löst sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol mit hellgelber Farbe; von Aether wird es schwieriger aufgenommen. In reinem Zustand ist es an sich und auch in Lösung durchaus luftbeständig, in saurer Lösung oder mit Eisenchlorid an der Luft stehen gelassen, oxydirt es sich unter theilweiser Zersetzung, indem sich neben Dioxychinon humusartige Substanzen abscheiden. Man erhält ersteres daher auch bei Zersetzung des basischen Natriumsalzes der Säure mit kochender Schwefelsäure. Nachdem das Salz mit dunkelrother Farbe in Lösung gegangen ist, bilden sich all-

mälig bei Stehen an der Luft die humusartigen Substanzen in Gestalt dünner Häutchen an der Oberfläche, während die charakteristischen, warzenförmigen Krystallgruppen des Dioxychinons am Boden des Gefässes bemerkbar sind. Extrahirt man aber diese dunkelrothe Lösung sofort mehrmals mit Aether, so erhält man nach Abdunsten desselben einen Rückstand, in dem sich deutlich auch die gelben Nadeln des Tetraoxybenzols von den fast schwarzen, kugelförmigen Agregaten des Dioxychinons unterscheiden lassen.

Die wässerige Lösung des Tetraoxybenzols reagirt sauer; mit Ammoniak neutralisirt, erzeugt sie mit Barium-, Calcium-, Silber- und Zinksalzen gelatinöse orangefarbige, mit Quecksilberoxydulsalzen rothe Niederschläge. Besonders charakteristisch ist die intensiv rothe Fällung mit Zinnsalzen, die aber bald wieder verschwindet. Zur Untersuchung am besten geeignet erscheint das krystallinische Magnesiumsalz, welches aus ammoniakalischer Lösung des Tetraoxybenzols durch Magnesiumsulfat in der Kälte langsam, beim Kochen sofort als undeutlich krystallinisches Pulver ausfällt und zufolge der Analyse aufzufassen ist als ein

Saures Magnesiumsalz $(C_6H_5O_4)_2Mg + 1^1/_2H_2O$.

0·0606 gr. lufttrockenes Salz gaben, auf 125° erhitzt, 0·0050 gr. H_2O.

	Berechnet für $(C_6H_5O_4)_2Mg + 1^1/_2H_2O$	Gefunden
H_2O	8·10	8·24 %

0·0556 gr. wasserfreies Salz gaben 0·0074 gr. MgO.

	Berechnet für wasserfreies Salz	Gefunden
Mg	7·84	7·98 %

Dasselbe Salz entsteht bemerkenswerther Weise aber auch bei Abwesenheit von Ammoniak durch freies Tetraoxybenzol und Bittersalzlösung.

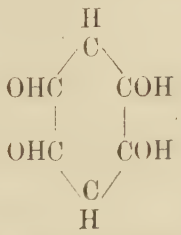
0·0978 gr. lufttrockenes Salz gaben, auf 125° erhitzt, 0·0078 gr. H_2O.

	Berechnet für wasserhaltiges Salz	Gefunden
H_2O	8·10	7·97 %

0·0900 gr. wasserfreies Salz gaben 0·0115 gr. MgO.

	Berechnet für wasserfreies Salz	Gefunden
Mg	7·84	7·66 %

Zur Zeit ist dieses Tetraoxybenzol von den drei möglichen Isomerien das einzig bekannte. Seiner Entstehung nach ist es unzweifelhaft das symetrische Derivat von der Constitution



da es aus dem Tetraoxyterephtalsäureäther durch Ersatz seiner beiden in der Parastellung befindlichen Carboxäthylgruppen durch Wasserstoff entstanden ist.

Einige Abkömmlinge eines Tetraoxybenzols sind bereits von *A. W. Hofmann*[1]) dargestellt worden; da diese indessen Abkömmlinge des Pyrogallols (1, 2, 3, Hydroxybenzol) sind, so muss denselben ein isomeres Tetraoxybenzol zu Grunde liegen.

Auch ein chlorirtes Tetraoxybenzol ist schon von *Graebe*[2]) durch Reduktion von Chloranilsäure dargestellt worden.

---

[1]) Berl. Ber. XI, 332.

[2]) Ann. 146, 32; Zeitschrift f. Chemie, Leipzig 1886, 203.

Stickstoffhaltige Produkte aus Chinonhydrodicarbonsäureäther.

Bei der Oxydation des Hydroäthers in ätherischer, nicht aber in alkoholischer Lösung zu Dioxychinondicarbonsäureäther wird, wie schon erwähnt, bei zu frühzeitiger Unterbrechung des Einleitens von salpetriger Säure, ein stickstoffhaltiger Körper erhalten, der durch erneute Oxydation mit salpetriger Säure schliesslich auch in Dioxychinondicarbonsäureäther übergeführt werden kann. Diesen Zwischenkörper vom Schmelzpunkt 148° erhält man stets dann, wenn man das Einleiten von salpetriger Säure unterbricht, bevor sämmtliches Ausgangsmaterial in Lösung gegangen ist.

Er bildet dann ein schönes, gelbes, krystallinisches Pulver, welches besonders dadurch charakterisirt ist, dass es sich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe leicht auflöst, welche Färbung aber nach längerem Stehen an der Luft wieder verschwindet.

Die Analysen dieses Körpers liessen auf die Zusammensetzung $C_{24}H_{25}O_{16}N$ schliessen.

I. 0·2119 gr. Substanz gaben 0·3861 gr. CO_2 und 0·0843 gr. H_2O.

II. 0·2265 gr. Substanz gaben bei 20° C. und 724 mm. Druck 53 ccm. feuchten Stickstoff.

III. 0·189 gr. Substanz gaben bei 20° C. und 715 mm. Druck 3·9 ccm. feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $C_{24}H_{25}O_{16}N$	Gefunden I.	II.	III.	
C . . .	49·40	49·69	—	—	%
H . . .	4·28	4·40	—	—	„
N . . .	2·40	—	2·54	2·60	„

Wie man sich die Constitution dieses Körpers zu denken habe, bleibt zwar unentschieden; indess lässt er sich einfach deuten als eine Verbindung von einem Molekül Dioxychinondicarbonsäureäther $C_6 \begin{matrix} (OH)_2 \\ O_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$ mit einem Molekül eines Chinonoximidoderivates $C_6 \begin{matrix} (OH)_2 \\ O \\ NOH \\ (COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$. Jedenfalls ist er einheitlich, da die obigen Analysen mit Material von verschiedener Darstellung ausgeführt wurden und der Schmelzpunkt constant bleibt; — ebenso steht er in naher Beziehung zum Dioxychinondicarbonsäureäther, da er schliesslich in denselben übergeht.

Die Auffindung dieses Zwischenproduktes gab Veranlassung, die Darstellung von Oximkörpern durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dioxychinondicarbonsäureäther zu versuchen, wobei freilich kein günstiges Resultat erreicht wurde. Löst man Dioxychinondicarbonsäureäther in Wasser oder Alkohol und versetzt mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin, so fällt sofort ein gelber, schwer löslicher Körper nieder, welcher

weder für sich allein, noch bei Zusatz von Dioxychinondicarbonsäureäther mit Alkalien die violette Farbenreaktion zu geben vermag. Dieser Körper ist zufolge seines Stickstoffgehaltes wohl ein Gemisch des Mono- und Dioximkörpers.

I. 0·1788 gr. Substanz gaben bei 21° C. und 706 mm. Druck 12·2 ccm. feuchten Stickstoff.

II. 0·139 gr. Substanz gaben bei 22° C. und 719 mm. Druck 9·7 ccm. feuchten Stickstoff.

III. 0·1777 gr. Substanz gaben bei 23° C. und 716 mm. Druck 12·7 ccm. feuchten Stickstoff.

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_6\begin{matrix}(OH)_2\\(NOH)_2\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$	$C_6\begin{matrix}(OH)_2\\O\\NOH\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$	I.	II.	III.
N . .	8·91	4·68	7·47	7·58	7·83 %

Freilich ist es auffallend, dass auch diese unter einander übereinstimmenden Analysen von Proben verschiedener Herkunft, respektive von verschiedener Krystallisation stammen.

Es wurde vorläufig von der näheren Untersuchung dieser Oximidoverbindungen abgesehen, besonders da bereits *v. Bæyer* [1]) bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Dioxyterephtalsäureäther ebenfalls nicht leicht isolirbare Produkte erhalten zu haben scheint.

III.

Einwirkung von Chlor auf einige der hier behandelten Körper.

Bereits *Herrmann*[1]) gelangte durch Einwirkung von Brom auf eine alkalische Lösung von Succinylobernsteinäther zu einem Gemisch bromirter Chinone, aus welchen Bromanil isolirt werden konnte.

Ebenso erhält man, jedoch, wie es scheint viel glatter, **Chloranil** bei **Einwirkung von Chlor** auf eine alkoholische oder wässerige Lösung von **Dioxychinondicarbonsäureäther.**

Hiebei fallen alsbald goldglänzende, im Wasser unlösliche Blättchen nieder, die sich in verdünnter Kalilauge mit purpurrother Farbe lösen und sublimirt werden können, daher zweifelsohne mit dem Chloranil identisch sind.

Die **Einwirkung von Chlor auf Dioxychinon** führt, wie erwähnt, zu einem zur Untersuchung nicht sonderlich geeigneten Oele; dagegen erhält man einen sehr interessanten Körper als

Produkt der Einwirkung von Chlor auf Dioxychinonparadicarbonsäureäther.

Uebergiesst man feinpulverisirten Dioxychinonparadicarbonsäureäther mit Wasser, so dass ein Theil des-

[1]) Ann. 211, 306.

selben in Lösung geht, der andere zurückbleibt, und leitet Chlor ein, so entfärbt sich die rothe Lösung schon nach kurzer Zeit und schliesslich verwandelt sich bei fleissigem Umrühren die ganze Menge des fein suspendirten Aethers in eine grünlich-weisse Masse. Durch Absaugen, Waschen, Abpressen am Thonteller und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man so einen schwach grün gefärbten Körper in Form schöner glänzender Prismen. Derselbe schmilzt bei 93° und siedet zwischen 248—250° unter sehr starker Zersetzung (Salzsäureentwicklung), ist im Wasser nicht, in kaltem Alkohol und Aether schwer, in siedendem Alkohol leicht löslich und mit Wasserdampf wenig flüchtig. Ammoniakalische Silberlösung vermag er nur schwach zu reduciren. Beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien wird er unter merkwürdiger rotirender Bewegung zersetzt.

Die Analyse stimmte auf die einfachste Formel $C_5H_6Cl_2O_3$.

0·1336 gr. Substanz gaben 0·1604 gr. CO_2 und 0·0439 gr. H_2O.

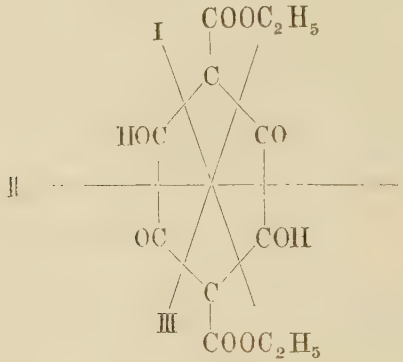
0·1404 gr. Substanz gaben 0·2159 gr. AgCl.

	Berechnet für $C_5H_6Cl_2O_3$	Gefunden
C	32·45	32·74 %
H	3·25	3·65 „
Cl . . .	38·37	38·17 „

Die Entstehung dieses Körpers wird durch folgende empirische Formel wiedergegeben:

$$C_{12}H_{12}O_8 + 4Cl_2 + 2H_2O = 2C_5H_6Cl_2O_3 + 2CO_2 + 4HCl.$$

Da hienach also aus einem Molekül des Dioxychinondicarbonsäureäthers $C_6 \begin{matrix} (OH)_2 \\ O_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$ zwei Kohlenstoffatome austreten, während die Carboxäthylgruppen intakt bleiben, so kann die Bildung dieses Körpers nur unter Sprengung des Benzolringes erfolgen. Nimmt man vorläufig für das Zersetzungsprodukt die einfachste Formel $C_5H_6Cl_2O_3$ an, so zeigt ein Blick auf die Constitutionsformel des Dioxychinondicarbonsäureäthers

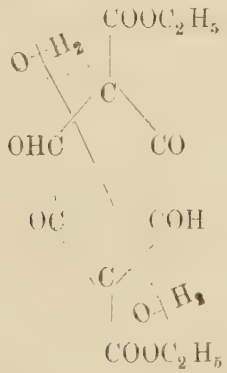


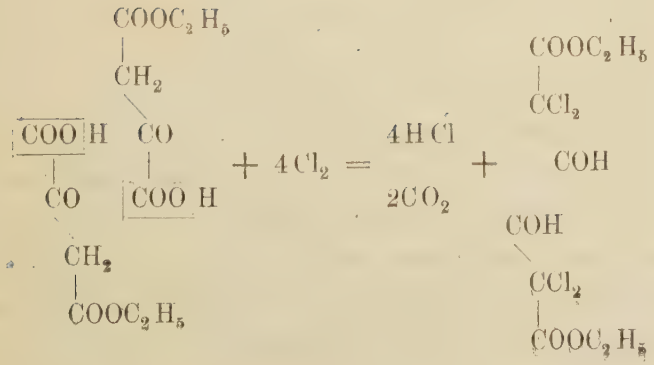
dass sich der Zerfall an drei verschiedenen Stellen des Moleküls vollziehen könnte, wie dies durch die mit I, II und III bezeichneten Spaltungsrichtungen angedeutet wird; ebenso, dass sowohl die in Form von CO als auch von C(OH) im Dioxychinondicarbonsäureäther vorhandenen Kohlenstoffatome als CO_2 ausgetreten sein könnten. Ob bei dieser Sprengung des Benzolringes zuerst das Chlor und dann die Elemente des Wassers eingreifen, oder umgekehrt, lässt sich zwar nicht entscheiden, erweist sich aber auch bei genauerer Betrachtung für diesen Fall als gleichgültig.

Nehmen wir, wie es bei der von *Ebert* ausgeführten Spaltung des Dinitrososuccinylobernsteinsäureäthers in Oximidoätherbernsteinsäure geschieht, auch hier an, dass das Wasser zuerst die Spaltung bewirke — das Chlor erst dann dieses Zersetzungsprodukt chlorire, und verfolgen wir diese Phasen der Umwandlung für alle drei möglichen Spaltungsrichtungen, so gelangen wir doch in allen drei Fällen stets für das Endprodukt dieser Zersetzung, den Körper $C_5H_6Cl_2O_3$, ungezwungen zu ein und derselben rationellen Formel:

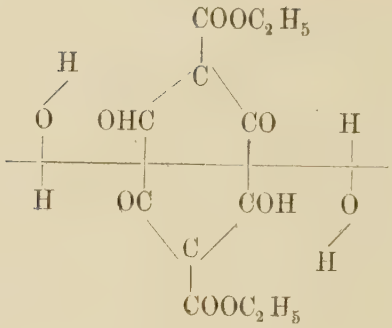
$$COOC_2H_5 — CCl_2 — CHO.$$

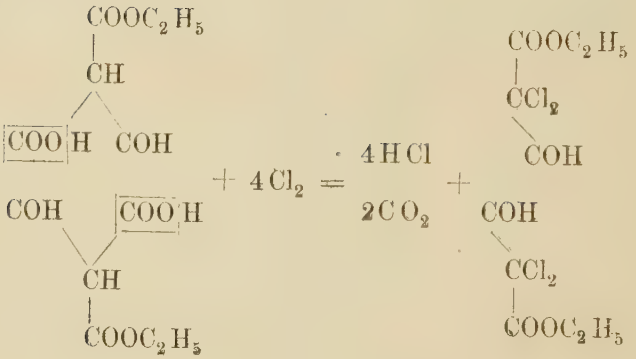
I.



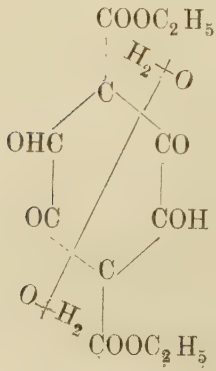


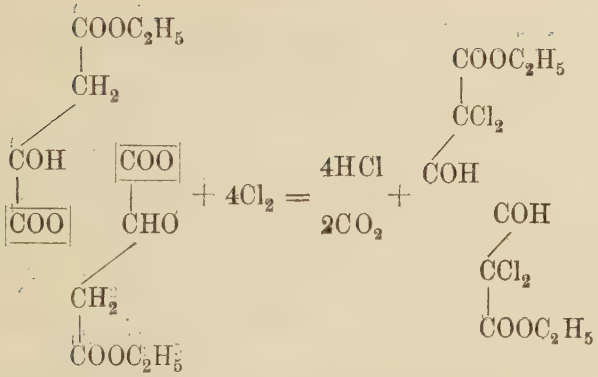
II.





III.





Das chlorhaltige Zersetzungsprodukt wäre hiernach also als **Halbaldhyd des Dichlormalonsäureesters** oder als **Formyldichloressigsäureäther** zu betrachten.

Möglich wäre es freilich auch, dass es der doppelten Molekularformel entspräche; alsdann wären aus dem Benzolring nur zwei Kohlenstoffatome ausgeschieden worden und die übrigen würden — je nach der Wahl der Benzolformel — in Verbindung mit einander getreten, respektive in Verbindung geblieben sein. Es wäre die Constitution dieses Körpers aber auch dann eindeutig und der ersten Formel sehr ähnlich:

$$C_{10}H_{12}Cl_4O_6 = COOC_2H_5 - CCl_2 - CO - CH(OH) - CCl_2 - COOC_2H_5.$$

Indessen macht der verhältnissmässig niedere Siedepunkt eine derartige Formel unwahrscheinlich, anderseits freilich auch die beim Sieden eintretende starke Zersetzung die Bestimmung der Molekulargrösse durch Ermittlung der Dampfdichte unmöglich. Ebensowenig hat das Studium der Zersetzungsprodukte dieses Körpers bisher sichere Beweise für seine Constitution in dem

angedeuteten Sinne liefern können, da derselbe hiebei in tief eingreifender Weise zersetzt wird.

Beim vorsichtigen Uebergiessen mit reinem alkoholischem Kali verwandelt er sich nach mehrstündigem Stehen vollständig in kleine, weisse, mikrokrystallinische Blättchen. Dieselben sind im Wasser leicht löslich, zerfliessen an feuchter Luft, reagiren neutral, enthalten das Chlor nur spurenweise in Form von Chlormetall und sind zufolge ihres Kali- und Chlorgehaltes, der in Proben von verschiedener Darstellung bestimmt wurde, von constanter Zusammensetzung.

I. 0·1164 gr. Substanz gaben mit H_2SO_4 abgeraucht 0·0813 gr. K_2SO_4.

II. 0·1715 gr. Substanz gaben mit H_2SO_4 abgeraucht 0·1208 gr. K_2SO_4.

	Gefunden	
	I.	II.
Ka	31·30	31·58 %

I. 0·2384 gr. Substanz gaben 0·2176 gr. AgCl.

II. 0·1212 gr. Substanz gaben 0·1100 gr. AgCl.

	Gefunden	
	I.	II.
Cl	22·57	22·43 %

welche Zahlen sich aber mit der Formel des ursprünglichen Chlorkörpers nicht in einfachen Zusammenhang bringen lassen. Es entspräche denselben am besten die Formel $C_{10}H_{13}K_5Cl_4O_3$ (berechnet: Cl = 23·1 %; Ka = 31·7 %). Indess scheint es zweifelhaft zu sein, ob in diesem Produkt überhaupt eine einheitliche chemische Verbindung oder nicht vielmehr ein constantes

Gemisch mehrerer Salze vorliegt. Allerdings beweist die neutrale Reaktion des Salzes, dass Kaliumcarbonat in fester Form darin a priori nicht enthalten sein kann, indess wird es von verdünnten Mineralsäuren und auch von Essigsäure unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt, welch' letztere durch Bariumhydroxyd besonders nachgewiesen wurde. Aber auch schon die kalt bereitete Lösung enthält Carbonat, wie der mit Barium- oder Calciumchlorid entstehende Niederschlag durch sein Aufbrausen bei Zusatz von Essigsäure beweist.

Fällt man die kalt bereitete und mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzte Lösung mit Calciumchlorid, so erhält man reichliche Mengen eines sich beim Glühen kaum schwärzenden Niederschlages von allen Eigenschaften des Calciumoxalates. Wurde eine abgewogene Menge des Chlorkörpers $C_5H_6Cl_2O_3$ in das Kalisalz verwandelt, indess in derselben Weise in schwach essigsaurer Lösung mit Calciumchlorid gefällt, und aus dem beim Glühen zurückgebliebenen Kalk die Menge der Oxalsäure berechnet, ergab, dass 23·84, respektive 23·74 % Oxalsäure aus dem Chlorkörper entstanden waren. Berücksichtigt man, dass die Fällung in schwach essigsaurer Lösung vorgenommen werden und so immer eine Spur Oxalsäure in Lösung bleiben musste, so stimmt obige Zahl fast genau mit der nach der Annahme berechneten Menge von 24·32 %, dass aus zwei Molekülen des Körpers $C_5H_6Cl_2O_3$, ein Molekül Oxalsäure entstehe.

Dagegen ist es bisher noch nicht gelungen, zu ermitteln, in welche Verbindung das Chlor bei dieser tief

eingreifenden Zersetzung übergeführt wird. Thatsache ist nur, dass es keinesfalls in Form von Salzsäure austritt, sondern dass diese erst nach Erhitzen der wässerigen Lösung des Kalisalzes, oder des Filtrates von Calciumoxalat auf 150° nachzuweisen ist.

Beim Versetzen der alkalischen Lösung des Chlorkörpers mit Schwefelsäure und nachherigem Destilliren entsteht, zwar in geringer Menge, eine mit Wasserdampf flüchtige Säure, doch ist das Destillat ebenfalls frei von Salzsäure, sowie überhaupt von chlorhaltigen Produkten; — enthält also nicht etwa Dichloressigsäure, sondern wohl eher, da es Silberlösung schwach reduzirte, kleine Mengen von Ameisensäure.

Leider musste wegen der schwierigen Gewinnung dieses Spaltungsproduktes vorläufig darauf verzichtet werden, seine, wie es scheint, nicht in so einfacher Weise verlaufende Zersetzung vollständig klarzulegen.

Zum Schlusse sei nur noch daran erinnert, dass ein Körper von der Formel eines Formyldichloressigäthers auch zufolge seiner Bildung als Spaltungsprodukt von Benzolderivaten und überhaupt von Körpern mit ringförmiger Atombindung nicht ohne Analogie dastehen würde. Man gedenke nur der Bildung der Trichloracetaerilsäure [1]) $CCl_3 — CO — CH = CH — COOH$ und Isotrichlorglycerinsäure [1]) $CCl_3 — C(OH)_2 — COOH$ und ähnlicher Körper von merkwürdiger Zusammensetzung durch Chlorirung von Benzol, respektive Benzolderivaten, insbesondere der interessanten Spaltungsprodukte der

[1]) Ann. 221, 230.

Brenzschleimsäure, z. B. der sogenannten Muccochlorsäure[2]) als Halbaldehyd der Dichlormaleïnsäure CHO — C_2Cl_2 — COOH, des Dibrommaleïnsäurealdehyds[3]) CHO — C_2Br_2 — CHO u. s. w., in welchen Körpern die hier entstandene Substanz wohl seine nächsten Verwandten besitzt.

Da Herr Prof. *Hantzsch* mit Versuchen beschäftigt ist, gewisse Benzolderivate bezüglich ihrer Spaltungen durch Halogene zu untersuchen, so werden hiedurch vielleicht einige der bei Verlauf dieser Arbeit aufgetretenen Fragen zur Erledigung gebracht werden. Eben deshalb ist auch an dieser Stelle geflissentlich vermieden worden, mehr als dringend nothwendig einzugehen.

Nachschrift. Inzwischen hat Hr. A. Zeckendorf, welcher diese Untersuchung fortsetzt, die Constitution des in Rede stehenden Körpers ermittelt. Derselbe besitzt hiernach nicht die Formel $C_5H_6Cl_2O_3$, oder $C_{10}H_{12}Cl_4O_6$, sondern $C_{10}H_{10}Cl_4O_6$, und ist folgendermassen constituirt: $COOC_2H_5$ — CCl_2 — CO — CO — CCl_2 — $COOC_2H_5$, wie dies aus seiner durch Ammoniak glatt erfolgenden Spaltung in 2 Moleküle Dichloracetamid und 1 Molekül Oxamid hervorgeht.

[1]) Journ. f. pr. Ch. (2) 20, 180—200; Berl. Ber. XIII, 1938 und Ann. 177, 285.
[2]) Berl. Ber. XII, 1203.
[3]) Berl. Ber. XII, 655.